

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2001181639
PUBLICATION DATE : 03-07-01

APPLICATION DATE : 27-12-99
APPLICATION NUMBER : 11370447

APPLICANT : ASAHI KASEI CORP;

INVENTOR : SAKUMA TOSHIHARU;

INT.CL. : C09K 21/10 C08L 83/02 C08L 83/04 C09K 21/06

TITLE : FLAME RETARDANT AND COMPOSITION CONTAINING THE SAME

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a flame retardant capable of imparting an excellent flame retardancy, flowability, mechanical property and melt extrusion stability (stability of quality) and a composition containing the flame retardant.

SOLUTION: The flame retardant comprises (A) a silicone containing compound and (B) an organic compound having average particle size of 0.001-100 μm , and a composition containing the same.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-181639

(P2001-181639A)

(43) 公開日 平成13年7月3日 (2001.7.3)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | キーワード (参考) |
|---------------------------|-------|---------------|------------|
| C 0 9 K 21/10 | | C 0 9 K 21/10 | 4 H 0 2 8 |
| C 0 8 L 83/02 | | C 0 8 L 83/02 | 4 J 0 0 2 |
| | 83/04 | 83/04 | |
| C 0 9 K 21/06 | | C 0 9 K 21/06 | |

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 12 頁)

| | | | |
|-----------|----------------------------|----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願平11-370447 | (71) 出願人 | 000000033 旭化成株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号 |
| (22) 出願日 | 平成11年12月27日 (1999. 12. 27) | (72) 発明者 | 西原 一 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内 |
| | | (72) 発明者 | 佐久間 稔治 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内 |
| | | (74) 代理人 | 100108693 弁理士 鳴井 義夫 (外3名) |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難燃剤及びその剤を含有する組成物

(57) 【要約】

【課題】 卓越した難燃性、流動性、機械的特性、及び溶融押出安定性（品質安定性）の付与を可能にした難燃剤及びその剤を含有する組成物の提供。

【解決手段】 (A) 珪素含有化合物と、(B) 平均粒子径0.001～100μmである有機化合物とからなる難燃剤、及びその剤を含有する組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A)珪素含有化合物と、(B)平均粒子径0.001~100 μ mであり、配合温度で非溶解性の有機化合物とからなる難燃剤。

【請求項2】 (B)が300℃で溶解しないことを特徴とする請求項1記載の難燃剤。

【請求項3】 (B)が窒素含有化合物である請求項1または請求項2記載の難燃剤。

【請求項4】 (B)がトリアジン化合物及び/またはテトラゾール化合物である請求項3記載の難燃剤。

【請求項5】 重合体と、請求項1~4記載のいずれかの難燃剤とからなる難燃重合体組成物。

【請求項6】 重合体が芳香族ポリカーボネートを主体とした樹脂である請求項5記載の難燃樹脂組成物。

【請求項7】 (B)の存在下に、(A)を含浸させた後に、重合体に配合して得られた請求項5または請求項6記載の難燃重合体組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は難燃剤及びその剤を含有する組成物に関するものである。更に詳しくは卓越した難燃性、機械的特性、及び溶融押出安定性(品質安定性)の付与を可能にした難燃剤及びそれを含有する組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポリカーボネート等の重合体は、軽量で、耐衝撃性に優れていることから、自動車部品、家電部品、OA機器部品を始めとする多岐の分野で使用されているが、樹脂の易燃性のためにその用途が制限されている。重合体の難燃化の方法としては、ハロゲン系、リン系、無機系の難燃剤を樹脂に添加することが知られており、それによりある程度難燃化が達成されている。しかしながら、近年火災に対する安全性の要求がとみにクローズアップされ、更に高度な難燃化技術の開発と共に、環境上の問題や機械的性質の低下のない技術開発が強く望まれている。

【0003】一方、有機ケイ素化合物として、ジメチルシリコンを含有する難燃性樹脂組成物が開示されている(特公昭63-10184、特開昭64-4656号公報、米国特許第4497925、4387176号明細書、特開平2-133464号公報)。上記公報のシリコンは、樹脂との相溶性が低く樹脂と相分離するために、難燃性、機械的特性が充分ではなく、また揮発性のために実用的使用に耐えることができない。

【0004】また分岐または架橋メチルフェニルシリコンを含有する難燃性樹脂組成物(特開平10-139964号、特開平11-140294号、特開平11-217494号、特開平11-222559号公報、特許第2719486号、特許第2746519号公報)が開示されている。上記シリコン樹脂はフェニル基を

含有しているために、樹脂との相溶性が向上するものの、十分でなく、更に樹脂との分散性の向上が求められている。そして、シリコンを無機物に吸収または吸着させて樹脂に分散させる技術が開示されている。(特開平11-140329号公報、米国特許第5391594号明細書)しかしながら、上記公報の技術において、無機物が樹脂に添加されているために衝撃強度等の機械的物性が著しく低下し、実用的使用が妨げられている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような現状に鑑み、上記のような問題点のない、即ち卓越した難燃性、機械的特性、及び溶融押出安定性(品質安定性)の付与可能な難燃剤及びその剤を含有する組成物を提供することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは重合体の難燃化のための難燃剤を鋭意検討した結果、驚くべきことに珪素系化合物と特定の有機化合物とからなる難燃剤が、重合体、とりわけポリカーボネートの難燃性を飛躍的に向上させることを見出し、本発明を完成した。即ち本発明は、(A)珪素含有化合物と、(B)平均粒子径0.001~100 μ mである有機化合物とからなる難燃剤、及びその剤を含有する組成物を提供するものである。

【0007】以下、本発明を詳しく説明する。本発明は、(A)珪素含有化合物と(B)特定の有機化合物とからなる難燃剤に関するものであり、この難燃剤を(C)重合体に配合することにより卓越した難燃性、機械的特性、及び溶融押出安定性(品質安定性)を付与することができる。ここで、(A)はケイ素原子を有することが重要である。ケイ素原子の存在により、燃焼時にシリカ被膜を形成し難燃性が向上する。

【0008】(B)は有機化合物でなければならない。無機化合物フィラーでは、重合体との相溶性が低いために、機械的強度が低下する。また(B)は(C)に難燃性または(A)の分散性向上等の機能を付与するための成分であり、特に(A)の分散性のためには、(B)を配合時に溶解しないことが好ましい。そのためには

(B)は300℃では溶解しないことが好ましい。通常の溶融押出温度は300℃以下であり、(B)が上記温度で溶解しないことにより、(B)が(A)の吸着または吸収を促進することが可能となり、その結果(A)の分散性を著しく向上させる。

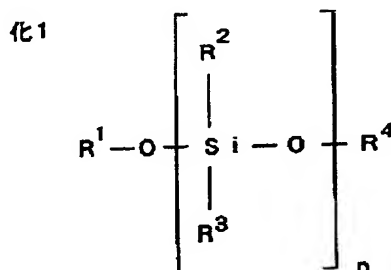
【0009】そして、(B)の平均粒子径0.001~100 μ mであることにより、(A)の吸着または吸収量が飛躍的に向上し、また(A)が微分散する結果、飛躍的に難燃性が向上することを見出し、本発明を完成した。本発明における(A)珪素含有化合物は、シリコンまたは有機シリケート等で代表されるポリオルガノシロキサン等の珪素元素を含有する難燃剤である。

【0010】シリコンは、性状からオイル、樹脂、ゴムに分類される。オイルは直鎖状のシリコンであり、樹脂は単官能の $R_3SiO_{0.5}$ で表されるM単位、二官能の R_2SiO で表されるD単位、三官能の $RSiO_{1.5}$ で表されるT単位、四官能の SiO_2 で表されるQ単位、アルコキシまたはアリーロキシを含有した $R(R'O)SiO_{2.0}$ (X単位)、 $(RO)_2SiO_{3.0}$ (Y単位)の構造単位を組み合わせることができる、分岐構造を含有した直鎖状シリコンまたは三次元網状構造を有するシリコン樹脂であり、ゴムは高分子量タイプのゴム状直鎖状のシリコンの加硫体等である。その他のシリコンとしては、エポキシ、アミノ、メルカプト、メタクリル基等で変性した変性シリコン、またはポリカーボネート(PC)ーシリコン共重合体、アクリルゴムーシリコン複合体等がある。

【0011】本発明において、好ましい珪素含有難燃剤の一つの直鎖状のシリコンは、下記化1で示される単位を含有し、中でもJIS-K2410規定の25℃における動粘度が10センチストークス以上であることが好ましく、より好ましくは100センチストークス以上、更に好ましくは1000センチストークス以上である。

【0012】

【化1】



【0013】ここで、 $R^1 \sim R^4$ は、芳香族基とアルキル基を含有する炭素数1～20の炭化水素基であり、同一でも異なってもよく、好ましくはフェニル基を10～90モル%含有し、更に好ましくは40～90モル%、最も好ましくは50～90モル%含有する。また R^1 と R^4 とは環形成してもよい。そして、 n は1以上の整数であり、好ましくは10以上更に好ましくは100以上である。本発明において、もう一つの好ましい珪素含有難燃剤は、分岐構造を含有した直鎖状シリコン(分岐シリコン)または三次元網状構造を有するシリコン樹脂(架橋シリコン樹脂)である。このようなシリコンは、 $RSiO_{1.5}$ (T単位)及び/または $RSiO_{1.0}$ (D単位)からなり、必要に応じて、 $R_3SiO_{0.5}$ (M単位)、 $SiO_{2.0}$ (Q単位)、 $R(R'O)SiO_{2.0}$ (X単位)、 $(RO)_2SiO_{3.0}$ (Y単位)を含有しても良い。

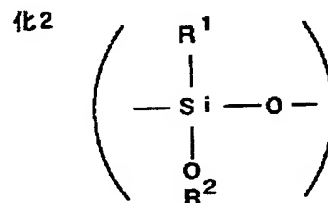
【0014】ここで、 R は炭素数1～20の炭化水素基であり、メチル基、エチル基、ブチル基、フェニル基、

ベンジル基が好ましく、特にメチル基とフェニル基を含有するものが好ましい。フェニル基が10重量%以上含有する場合には、耐水性、熱安定性、芳香族系樹脂との相溶性が向上する。本発明における分岐シリコンまたは架橋シリコン樹脂は、GPC法のポリスチレン換算の重量平均分子量が100～1000000が好ましく、更に好ましくは1000～10000であり、例えばオルガノハロシラン等のシラン化合物の加水分解により製造され、特開平10-139964号公報等に製造法が開示されている。

【0015】本発明において、更にもう一つの好ましい珪素含有化合物は、 $-OR$ (R は炭素数1～20の炭化水素基である)で示される置換基を含有する有機シリケートであり、例えばオルソケイ酸エステル及び、その加水分解縮合物、またはオルガノアルコキシポリシロキサン、オルガノアリーロキシポリシロキサン等の有機シリケート、または例えば、主鎖($Si-O$)に対して、側鎖 $Si-O-R$ を必須成分として、必要に応じて $Si-R'$ (R, R' は炭化水素基)を有するポリシロキサンにおいて、 $Si-O-Si$ 等で表される分岐または架橋構造を含む有機シリケート、あるいは例えば下記化2～4で示される単位を少なくとも1種以上含有する、オルガノアルコキシポリシロキサン単位、またはオルガノアリーロキシポリシロキサン単位を含む。

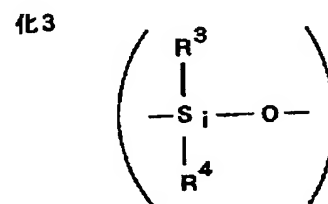
【0016】

【化2】



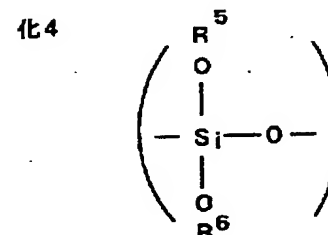
【0017】

【化3】



【0018】

【化4】



【0019】(但し、 $R^1 \sim R^6$ は炭素数1～20の炭

化水素基である。)

ここで、 $R^1 \sim R^6$ は炭素数1~20の炭化水素基であり、メチル基、エチル基、ブチル基、フェニル基、ベンジル基が好ましく、特にメチル基とフェニル基を含有するものが好ましい。フェニル基が10重量%以上含有する場合には、耐水性、熱安定性、芳香族系樹脂との相溶性が向上する。本発明における(B)有機化合物は、加工時に溶融しない有機化合物であれば、特に制限されない。例えば窒素含有化合物、金属塩系化合物、ハロゲン含有化合物、リン系化合物、熱硬化性樹脂、繊維状化合物、耐光剤、着色剤等のフィラーであり、とりわけ窒素含有化合物、金属塩系化合物を代表とする難燃剤が好ましい。また(B)の平均粒子径は $0.001\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ であり、好ましくは $0.01\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$ 、更に好ましくは $0.1\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ であり、最も好ましくは $0.1\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ である。

【0020】本発明において(B)として、特に表面処理されたフィラーが好ましく機械的強度に優れている。表面処理剤として、例えば有機酸またはシランカップリング剤が知られている。上記有機酸の中でも、2-エチルヘキサン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ペヘン酸、モンタン酸等の高級脂肪酸が好ましい。本発明の難燃剤における、(B)の中の窒素含有化合物の一つは、トリアジン化合物が好ましく、例えばメラミン、メラム、メレム、メロン(600℃以上でメレム3分子から3分子の脱アンモニアによる生成物)、メラミンシアヌレート、リン酸メラミン、サクシノグアナミン、アジボグアナミン、メチルグルタログアナミン、メラミン樹脂、BTレジン を挙げることができるが、低揮発性の観点から特にメラミンシアヌレートが好ましい。また、もう一つの好ましい窒素含有化合物はトリアゾール化合物が好ましく、例えば5'-ビステトラゾール2アンモニウム塩等のビステトラゾール塩または5-フェニルテトラゾール等である。

【0021】本発明の難燃剤における、(B)の中の金属塩系化合物は、例えば、トリクロロベンゼンスルホン酸カリウム、パーフルオロブタン sulfon 酸カリウム、ジフェニルスルホン-3-スルホン酸カリウム等の有機 sulfon 酸金属塩、芳香族 sulfon イミド金属塩、あるいはスチレン系重合体、ポリフェニレンエーテル等の芳香族基含有重合体の芳香環に、sulfon 酸金属塩、硫酸金属塩、リン酸金属塩、ホウ酸金属塩が結合した、ポリスチレン sulfon 酸アルカリ金属塩等の金属塩系難燃剤である。このような金属塩系難燃剤は、特に重合体としてポリカーボネートの場合には、燃焼時に脱炭酸反応を促進して難燃性を向上させる。更にポリスチレン sulfon 酸アルカリ金属塩では、自ら sulfon 酸金属塩が燃焼時に架橋点となり炭化被膜形成に大きく寄与する。

【0022】本発明の難燃剤における、(B)の中の前

記ハロゲン含有化合物は、芳香族ハロゲン化合物、ハロゲン化シアヌレート樹脂、ハロゲン化ポリフェニレンエーテル等が挙げられ、好ましくはデカブロモジフェニルオキシド、ブロム化ポリスチレン、ブロム化架橋ポリスチレン、ブロム化ポリフェニレンオキシド、ポリジブロムフェニレンオキシド、デカブロムジフェニルオキシドビスフェノール縮合物、含ハロゲンリン酸エステル等のハロゲン系難燃剤等である。本発明の難燃剤における、(B)の中の前記熱硬化性樹脂は、フェノール樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フラン樹脂、尿素樹脂、キシレン樹脂、シリコーン樹脂、ジアリルフタレート、アラミド等である。

【0023】本発明の難燃剤における、(B)の中の前記繊維状化合物は、添加時もしくは加工時に繊維状となる。その具体例として、アラミド繊維、ポリアクリロニトリル繊維、フッ素系樹脂等が上げられる。上記アラミド繊維は、平均直径が $1 \sim 500\mu\text{m}$ で平均繊維長が $0.1 \sim 10\text{mm}$ であることが好ましく、イソフタルアミド、またはポリパラフェニレンテレフタルアミドをアミド系極性溶媒または硫酸に溶解し、湿式または乾式法で溶液紡糸することにより製造することができる。

【0024】前記繊維状化合物としてのポリアクリロニトリル繊維は、平均直径が $1 \sim 500\mu\text{m}$ で平均繊維長が $0.1 \sim 10\text{mm}$ であることが好ましく、ジメチルホルムアミド等の溶媒に重合体を溶解し、 400°C の空気流中に乾式紡糸する乾式紡糸、または硝酸等の溶媒に重合体を溶解し水中に湿式紡糸する湿式紡糸法により製造される。

【0025】前記繊維状化合物としてのフッ素系樹脂は、樹脂中にフッ素原子を含有する樹脂である。その具体例として、ポリモノフルオロエチレン、ポリジフルオロエチレン、ポリトリフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体等を挙げることができる。また、必要に応じて上記含フッ素モノマーと共重合可能なモノマーとを併用してもよい。

【0026】本発明の難燃剤中の(A)と(B)の量比は、(A)が1~99重量%が好ましく、更に好ましくは10~90重量%、最も好ましくは30~70重量%である。本発明において(C)として使用される重合体は、ゴム状重合体、熱可塑性樹脂、または熱硬化性樹脂等であるが、特にその中でも熱可塑性樹脂が好ましい。上記重合体の一つのゴム状重合体は、ガラス転移温度(T_g)が -30°C 以下であることが好ましく、 -30°C を越えると耐衝撃性が低下する傾向にある。

【0027】このようなゴム状重合体の例としては、ポリブタジエン、ポリ(スチレン-ブタジエン)、ポリ(アクリロニトリル-ブタジエン)等のジエン系ゴム及び上記ジエンゴムを水素添加した飽和ゴム、イソブレンゴム、クロロブレンゴム、ポリアクリル酸ブチル等のア

クリル系ゴム及びエチレン-プロピレ共重合体ゴム、エチレン-プロピレン-ジエンモノマー三元共重合体ゴム (EPDM)、エチレン-オクテン共重合体ゴム等の架橋ゴムまたは非架橋ゴム、並びに上記ゴム成分を含有する熱可塑性エラストマー等を挙げることができる。

【0028】上記熱可塑性エラストマーの中でも、特にスチレン系熱可塑性エラストマーが好ましく、芳香族ビニル単位と共役ジエン単位からなるブロック共重合体、または上記共役ジエン単位部分が部分的に水素添加されたブロック共重合体であり、特に熱安定性の観点から、水素添加スチレン系熱可塑性エラストマーが更に好ましい。

【0029】本発明において (C) 重合体の中でも最も好ましい熱可塑性樹脂は、たとえば、ポリスチレン系、ポリフェニレンエーテル系、ポリオレフィン系、ポリ塩化ビニル系、ポリアミド系、ポリエステル系、ポリフェニレンスルフィド系、ポリカーボネート系、ポリメタクリレート系等の単独もしくは二種以上を混合したものを使用することができる。特に熱可塑性重合体としてポリフェニレンエーテル系、ポリスチレン系、ポリカーボネート系の熱可塑性樹脂が好ましい。

【0030】上記熱可塑性樹脂の一つの芳香族ポリカーボネートは、芳香族ホモポリカーボネートと芳香族コポリカーボネートより選ぶことができる。製造方法としては、2官能フェノール系化合物に苛性アルカリ及び溶剤の存在下でホスゲンを吹き込むホスゲン法、あるいは、例えば、二官能フェノール系化合物と炭酸ジエチルとを触媒の存在下でエステル交換させるエステル交換法を挙げることができる。該芳香族ポリカーボネートは粘度平均分子量が1万～10万の範囲が好適である。ここで、上記2官能フェノール系化合物は、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジフェニル)ブタン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジプロピルフェニル)プロパン、1, 1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1-フェニル-1, 1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン等であり、特に2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン〔ビスフェノールA〕が好ましい。本発明において、2官能フェノール系化合物は、単独で用いてもよいし、あるいはそれらを併用してもよい。

【0031】前記 (C) 中の熱可塑性樹脂の一つのスチレン系樹脂は、ゴム変性スチレン系樹脂及び／またはゴム非変性スチレン系樹脂であり、特にゴム変性スチレン系樹脂単独またはゴム変性スチレン系樹脂とゴム非変性スチレン系樹脂からなることが好ましく、本発明の難燃

剤と相溶もしくは均一分散し得るものであれば特に制限はない。また、ゴム変性スチレン系重合体は、ビニル芳香族系重合体よりなるマトリックス中にゴム状重合体が粒子状に分散してなる重合体をいい、ゴム状重合体の存在下に芳香族ビニル単量体及び必要に応じ、これと共重合可能なビニル単量体を加えて単量体混合物を公知の塊状重合、乳化重合、懸濁重合等の重合方法により得られる。

【0032】前記 (C) 中の熱可塑性樹脂のもう一つの、ポリフェニレンエーテルは、主鎖に芳香環を有し、それらがエーテル結合で結合されたポリマーであり、具体的にはポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル)、2, 6-ジメチルフェノールと2, 3, 6-トリメチルフェノールとの共重合体等であり、中でもポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル)が好ましい。本発明において、(C)として最も好ましい重合体は芳香族ポリカーボネートを主体に、スチレン系樹脂またはスチレン系熱可塑性エラストマー、ポリフェニレンエーテル等を配合した樹脂である。

【0033】本発明の難燃剤の配合量は、(C) 100重量部に対して、0.01～100重量部が好ましく、更に好ましくは0.1～50重量部、最も好ましくは1～20重量部である。本発明の難燃剤を(C)に添加する場合には、必要に応じて難燃助剤として、(A)以外の難燃剤を配合することができる。例えば、(A)以外の、珪素系、金属塩系、ハロゲン系、リン系、窒素系または無機系、チャー形成剤から選ばれる一種以上を配合することができる。

【0034】本発明の(A)と(B)からなる難燃剤と(C)からなる重合体組成物の製造方法としては、例えば(A)と(B)とをまず混合して得られた難燃剤を(C)に配合して押出機で熔融混練する方法、(A)(B)(C)を同時に混合し、押出機で熔融混練する方法等があるが、特に前もって(B)の存在下に、(A)を含浸させて、(A)を吸着または吸収させる場合には(A)の分散性は著しく向上する。

【0035】本発明の(A)と(B)からなる難燃剤を含む樹脂組成物の好ましい一例として、(A)メチルフェニルシリコンオイル 0.1～10重量部、(B)メラミンシアヌレート等のトリアジン化合物、ジフェニルスルホン-3-スルホン酸カリウム等の有機スルホン酸金属塩、ポリテトラフルオロエチレンから選ばれる1種以上の有機化合物 0.001～10重量部、(C)芳香族ポリカーボネート単独または芳香族ポリカーボネートとスチレン系樹脂 100重量部の組成からなる樹脂組成物を挙げることができる。

【0036】本発明の難燃剤を含む重合体組成物は、例えば上記の各成分を、市販の単軸押出機や二軸押出機などで熔融混練することによって得られるが、望まれるならば、組成物に上記以外の熱安定剤、滑剤、充填剤、ガ

ラス繊維等の補強剤、染料や顔料等の着色剤等を添加することもできる。このようにして得られた組成物は、難燃性、機械的特性、溶融押出安定性（品質安定性）のバランス特性が優れている。

【0037】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれにより何ら制限を受けるものではない。尚、実施例、比較例における測定は、以下の方法もしくは測定機を用いて行なった。

（１）（Ｂ）成分の平均粒子径

電子顕微鏡により各粒子の数平均粒子直径を求め、平均粒子径とした。即ち、各粒子を球と仮定し、長径と短径の算術平均を各粒子の平均直径とする、そして、100個の粒子の平均直径の算術平均により数平均粒子直径を求めた。

【0038】（２）難燃性

UL-94に準拠したVB（Vertical Burning）法により、自己消火性の評価を行った。（1/16インチ厚み試験片）

（３）アイゾット衝撃強度

ASTM-D256に準拠した方法で測定した。（23℃、Vノッチ付き1/8インチ厚み試験片：単位J/m）

（４）押出安定性（品質の安定性）

溶融押出機を用い、樹脂組成物を10時間連続溶融押出しを行い、1時間毎に得られた組成物のアイゾット衝撃強度を測定し、その平均強度に対する変化率（％）から連続生産性（品質の安定性）を評価した。実施例、比較例で用いる各成分は以下のものを用いた。

【0039】（イ）ポリオルガノシロキサン

公知の技術、例えば『シリコンハンドブック』（日刊工業新聞社 伊藤邦雄編集（1990））の第17章シリコン製造法に従って、異なった動粘度、モル％の異なったフェニル基置換のシリコンを得た。

（ロ）重合体

（１）芳香族ポリカーボネート

住友ダウ（株）製〔ビスフェノールA型 商品名 カリバー13（PCと称する）〕

（２）ゴム変性ポリスチレン（HIPS）

旭化成工業（株）製〔ポリブタジエン/ポリスチレン（10/90：重量比）商品名 スタイロン（HIPSと称する）〕

【0040】（３）ABS樹脂（ABS）

旭化成工業（株）製〔アクリロニトリル/ポリブタジエン/スチレン（24/20/56：重量比）商品名 スタイラックABS（ABSと称する）〕

（４）スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン共重合体（SEBS）

旭化成工業（株）製〔商品名 タフテック（SEBSと称する）〕

（５）無水マレイン酸変性スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン共重合体（m-SEBS）

旭化成工業（株）製〔商品名 タフテック（m-SEBSと称する）〕

（６）スチレン-ブタジエン共重合体（SB）

旭化成工業（株）製〔商品名 タフブレン（SBと称する）〕

【0041】（７）エポキシ変性スチレン-ブタジエン共重合体（ESB）

ダイセル化学工業（株）製〔商品名 エポフレンド（ESBと称する）〕

（８）ポリフェニレンエーテル（PPE）

旭化成工業（株）製〔商品名 ザイロン（PPEと称する）〕

（９）ポリプロピレン（PP）

日本ポリケム（株）製（PPと称する）

（１０）エチレン-オクテン共重合体（EO）

デュポンダウエラストマー製〔商品名 エンゲージ（EOと称する）〕

（１１）EO-PP架橋体（TPV）

EO/PP=50/50（重量比）に有機過酸化物とジビニルベンゼンを用いて二軸押出機で動的に架橋された熱可塑性ポリプロピレンを用いた。（TPVと称する）

【0042】（ハ）（Ｂ）成分

以下の（Ｂ）成分を用いた。また実施例、比較例において用いられた、異なった平均粒子直径の（Ｂ）成分は、市販品をボールミルで粉碎し、その粉碎時間を制御する事により、平均粒子直径を制御した。

（１）メラミンシアヌレート（MC）

日産化学工業（株）製 平均粒子径 5μm（MCと称する）

（２）有機スルホン酸金属塩

UCB日本（株）製、ジフェニルスルホン-3-スルホン酸カリウム平均粒子径5μm（KSSと称する）

（３）テトラゾール化合物

東洋化成工業（株）製、5，5'-ビステトラゾール2アンモニウム塩 5μm（TLと称する）

（４）臭素化エポキシ樹脂

大日本インキ化学工業（株）製、（EPと称する）

（ニ）難燃助剤

（１）ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）

ダイキン工業（株）製、（PTFEと称する）

【0043】（実施例1～23、比較例 1～6）ヘンシェルミキサーで、表1～4記載の組成物を混合し、以下の製造法に従って、引き続き二軸押出機（40mmφ、L/D=47）を用いて、250℃の温度条件で10時間連続溶融押出を行った。スクリューとしては2条スクリューを用いた。

製造法（１）：（Ｂ）の存在下に、（Ａ）を含浸させて、（Ａ）を吸着または吸収させた得られた難燃剤を、

(C)に配合して押出機で熔融混練する方法。

製造法(2): (A)、(B)、(C)を同時に混合して押出機で熔融混練する方法。

【0044】このようにして得られた組成物から以下の条件でシリンダー設定温度250℃、金型温度60℃にて射出成形により成形体を作製し、評価を行った。その結果を表1～4に記した。表1～4によると、(B)有機化合物を用いることにより、(A)の分散性が向上し、延燃性、機械的特性だけでなく、熔融押出安定性(品質安定性)が優れていることが分かる。

【0045】また、(A)シリコンの中でもD単位/T単位を有する分岐または架橋シリコン樹脂よりもD

単位のシリコンオイル、とりわけ芳香族基を含有するシリコンオイルは卓越した難燃性、機械的強度、押出安定性(品質安定性)を付与することが分かる。そして、本発明の(A)と(B)からなる難燃剤と(C)からなる重合体組成物の製造方法としては、(A)(B)(C)を同時に混合し、押出機で熔融混練する方法より、前もって(B)の存在下に、(A)を含浸させて、(A)を吸着または吸収させる場合には、極めて難燃性、機械的特性だけでなく、熔融押出安定性(品質安定性)が優れていることが分かる。

【0046】

【表1】

表 1

| 組成物重量比 | 実施例 | | 比較例 | | | | 実施例 | | | | | | | |
|---------------------|-------|-------|------|--------|-----|-----|-------------------|-----|-----|-----|----|-----|-------------|--|
| | 1 | 2 | 1 | 2 | 3 | 4 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | | |
| | 2 | | 2 | | | | 2 | | | | | | | |
| (A) 量 | | | | | | | 0 | | | | | | | |
| D単位/T単位 (wt比) | 100/0 | | | | | | 100/0 | | | | | | 50/50 | |
| 7:2:1/1:1 (wt比) | 25/75 | | | | | | 0/100 50/50 100/0 | | | | | | 50/50 100/0 | |
| (B) 量 | | | 3 | | | | 0 | | | | | | 3 | |
| 種類 (有機、無機) | 有機MC | 有機ISS | 有機BP | 無機S102 | — | — | 有機MC | | | | | | | |
| 加工温度での溶解の有無 | 無 | 無 | 有 | 無 | — | — | 無 | | | | | | | |
| (C) PC | | | | | | | 100 | | | | | | | |
| 製造法 | | | (1) | | | | | | | | | | | |
| 難燃性 | ◎ | ◎ | ○ | × | ○ | △ | ○ | ◎ | ◎ | ○ | ◎ | ◎ | | |
| アイソット衝撃強度 (J/m) | 100 | 120 | 90 | 15 | 120 | 130 | 100 | 130 | 120 | 100 | 80 | 100 | | |
| 押出安定性:1(γ)ットの硬化率(%) | 7 | 5 | 50 | 9 | 31 | 4 | 6 | 3 | 2 | 8 | 9 | 8 | | |

難燃性: ◎ 20秒未満内に自己消火
 ○ 20~40秒以内に自己消火
 △ 40秒を超えて自己消火
 × 全焼

【0047】

【表2】

表2

| 実施例 | | | | | | | | | | | | |
|----------------------|-----------------------|--------------------|--------------------|---------------------|---------------------|-------------------|--------------------|-------------------|-------------------|------------|---|---|
| | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | | |
| (A) 量 | 3 | | | | | | | | | | | |
| D単位/T単位 (t/t比) | 100/0 | | | | | | | | | | | |
| フィニッシュ (t/t比) | 25/75 | | | | | | | | | | | |
| (B) 量 | 3/0.5/0.5 | | | | | | | | | | | |
| 種類 (有機、無機) | 有機NC/有機KSS/有機PTFE | | | | | | | | | | | |
| 加工温度での溶解の有無 | 無/無/無 | | | | | | | | | | | |
| (C) | PC/ m-SEBS 98/2 | PC/ TPV 98/2 | PC/ ABS 98/2 | PC/ HIPS 98/2 | PC/ SEBS 98/2 | PC/ SB 98/2 | PC/ ESB 98/2 | PC/ PP 98/2 | PC/ EO 98/2 | PPE 100 | | |
| 製造法 | (1) | | | | | | | | | | | |
| 融解性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| アイソット耐熱強度 (J/m) | 150 | 140 | 130 | 120 | 150 | 130 | 120 | 100 | 160 | 100 | | |
| 押出安定性: T/T' の変化率 (%) | 4 | 5 | 5 | 8 | 4 | 7 | 5 | 4 | 5 | 8 | | |

融解性: ○ 20秒未満内に自己消火
 ○ 20~40秒以内に自己消火
 △ 40秒を越えて自己消火
 × 全焼

【0048】

【表3】

表 3

| | | 実施例 | | | 比較例 | |
|-------------------|-------------------------|-------|-----|-----|--------|-----|
| | | 19 | 20 | 21 | 5 | 6 |
| 組成物 重量比 | (A) 量 | 2 | | | | |
| | D単位/T単位 (t/t比) | 100/0 | | | | |
| | 7x2k/1x1k (t/t比) | 25/75 | | | | |
| | (B) 量 | 4 | | | | |
| | 種類 (有機、無機) | 有機MC | | | | |
| | 加工温度での溶解の有無 | 無 | | | | |
| | 平均粒子径 (μm) | 0.001 | 10 | 100 | 0.0005 | 120 |
| | (C) PC | 100 | | | | |
| 製造法 | | (1) | | | | |
| 難燃性 | | ◎ | ◎ | ◎ | × | × |
| アイソット衝撃強度 (J/m) | | 100 | 120 | 100 | 35 | 20 |
| 押出安定性:717tの変化率(%) | | 7 | 5 | 6 | 39 | 31 |

難燃性: ◎ 20秒未満内に自己消火
 ○ 20~40秒以内に自己消火
 △ 40秒を越えて自己消火
 × 全焼

【0049】

【表4】

表 4

| | | 実施例 | | |
|---------------------|----------------|-------|-----|-------|
| | | 22 | 23 | 24 |
| 組成物重量比 | (A) 量 | 1 | | 1 |
| | D単位/T単位 (モル比) | 100/0 | | 100/0 |
| | フェニル/メチル (モル比) | 25/75 | | 25/75 |
| | (B) 量 | 3 | | 3 |
| | 種類 (有機、無機) | 有機MC | | 有機TL |
| | 加工温度での溶解の有無 | 無 | | 無 |
| | (C) PC | 100 | | 100 |
| | 製造法 | (1) | (2) | (1) |
| | 難燃性 | ◎ | ○ | ◎ |
| アイゾット衝撃強度 (J/m) | | 120 | 90 | 110 |
| 押出安定性:アイゾットの変化率 (%) | | 7 | 15 | 8 |

難燃性: ◎ 20秒未満内に自己消火
 ○ 20～40秒以内に自己消火
 △ 40秒を越えて自己消火
 × 全焼

【0050】

【発明の効果】本発明は、卓越した難燃性、流動性、機械的特性、及び溶融押出安定性（品質安定性）の付与を可能にした難燃剤に関するものである。本発明の難燃剤を用いて得られた難燃材料は、VTR、分電盤、テレビ、オーディオプレーヤー、コンデンサ、家庭用コンセント、ラジカセ、ビデオカセット、ビデオディスクプレイヤー、エアコンディショナー、加湿機、電気温風機械等の家電ハウジング、シャーシまたは部品、CD-ROMのメインフレーム（メカシャーシ）、プリンター、ファックス、PPC、CRT、ワープロ複写機、電子式金銭登録機、オフィスコンピューターシステム、フロピーディスクドライブ、キーボード、タイプ、ECR、電

卓、トナーカートリッジ、電話等のOA機器ハウジング、シャーシまたは部品、コネクタ、コイルボビン、スイッチ、リレー、リレーソケット、LED、パソコン、ACアダプター、FBT高圧ボビン、FBTケース、IFTコイルボビン、ジャック、ポリウムシャフト、モーター部品等の電子・電気材料、そして、インスツルメントパネル、ラジエーターグリル、クラスター、スピードカーグリル、ルーバー、コンソールボックス、デフロスターガーニッシュ、オーナメント、ヒューズボックス、リレーケース、コネクタシフトテープ等の自動車材料等に好適であり、これら産業界に果たす役割は大きい。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4H028 AA30 AA42 AA49 BA06
4J002 AC03W AC06W AC07W AC08W
AC09W AC11W BB00W BB05W
BB15W BC03W BC11Y BC13Y
BD03W BD12U BD13U BD14U
BD15U BD16U BF05Z BG04W
BG05W BG10U BN14W BP01W
CC03Z CC12Z CC16Z CC18Y
CC18Z CD00Z CF00W CF21Z
CG01W CH07W CH07Y CL00W
CL06U CL06Z CM02Y CN01W
CP03X CP03Z CP05X CP09X
CP10X CP16X ED076 EU166
EU186 EV256 EV286 EW056
FA04U FD13U FD13X FD13Y
FD136